

004131794

WPI Acc No: 1984-277334/198445

XRAM Acc No: C84-117543

XRPX Acc No: N84-207021

Toner contg. coated magnetic particles - with coating layer of reaction prod. of silane coupling agents and organic cpds. having suitable functional gps.

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Inventor: IMAMURA T; TAKEUCHI T; TETSUTANI T; YASUDA S

Number of Countries: 007 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 124021	A	19841107	EP 84104370	A	19840418	198445 B
JP 59200254	A	19841113	JP 8375324	A	19830428	198451
JP 59200256	A	19841113	JP 8375325	A	19830428	198451
JP 59200257	A	19841113	JP 8372885	A	19830428	198451
US 4530894	A	19850723	US 84602587	A	19840420	198532
EP 124021	B	19870909				198736
DE 3466093	G	19871015				198742
JP 92081189	B	19921222	JP 8375324	A	19830428	199303
JP 93040307	B	19930617	JP 8375325	A	19830428	199327

Priority Applications (No Type Date): JP 8375325 A 19830428; JP 8375321 A 19830428; JP 8375324 A 19830428; JP 8372885 A 19830428

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 2700870; DE 2841427; DE 3043040; FR 2436423; JP 57124740

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 124021 A E 42

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

EP 124021 B E

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

JP 92081189 B 6 G03G-009/083 Based on patent JP 59200256

JP 93040307 B 4 G03G-009/083 Based on patent JP 59200257

Abstract (Basic): EP 124021 A

Toner comprises magnetic powder covered with a coating layer comprising the reaction prod. between 1 (a) a silane coupling agent contg. an amino gp. and 1 or more of 2 (a) a cpd. having a carbonyl carboxyl gp., an acid anhydride cpd., an isocyanate cpd. (all 3 having a mol. wt. of 100 or more) or a 12-52C ketene dimer; or 1 (b) a silane coupling agent contg. an isocyanate gp. and one or more of 2 (b) a cpd. having an -OH gp., an amine cpd. or a cpd. having a carboxyl gp. (all 3 having a mol. wt. of 100 or more); or 1 (c) a silane coupling agent contg. an epoxy gp. and one or more of 2 (c) a cpd. having an -OH gp., a cpd. having a carboxyl gp. (both having mol. wt. of at least 100) or a copolymer of a di- or monoalkylamino-alkyl (meth) acrylate and a hydrophobic vinyl monomer.

Prepn. of such toner where characteristically a magnetic powder is heat treated with the above reaction prod. where the silane coupling agent is used in an amt. of 0.1-5 wt. %.

USE/ADVANTAGE - Dispersibility of the toner in a binder is improved by the coating.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 124021 B

A magnetic toner which comprises magnetic powder and a coating layer to cover said powder which layer comprises a reaction product of (1) a silane coupling agent and (2) one or more compounds having a functional group reactive with the functional group of the silane, characterized in that the silane coupling agent contains an amino group, an isocyanate group or an epoxy group and reacts with compounds (I) to (X), wherein the amino-containing silane coupling agent reacts with compounds (I) to (IV) whereby (I) is a compound having a carboxyl group and a molecular weight of at least 100, selected from higher

fatty acids having 8 to 22 carbon atoms, homopolymers and copolymers of alpha,beta-unsaturated carboxylic acids, copolymers containing alpha,beta-unsaturated carboxylic acids, (II) is an acid anhydride having a molecular weight of at least 100 selected from acid anhydrides having 4 to 32 carbon atoms, polymers of maleic anhydride, and copolymers containing maleic anhydride, (III) is an isocyanate compound having a molecular weight of at least 100, and (IV) is a ketene dimer having 12 to 52 carbon atoms, wherein the isocyanate-containing silane coupling agent reacts with compounds (V) to (VII), whereby (V) is a compound having a hydroxyl gp and a molecular wt of at least 100, selected from higher alcohols having 8 to 22 carbon atoms, phosphates of the general formula: $(RO)lPO(OH)3-1$ wherein R represents an alkyl or alkenyl group and l represents a number of 1, 1,5 or 2, phosphates of the general formula: $(RO(AO)n)lPO(OH)3-1$ wherein R represents an alkyl or alkenyl group, A represents an alkylene group 2 to 4 carbon atoms, l represents a number of 1,1,5 or 2 and n represents an integer of 1 to 30, phosphates of the general formula: $(RCOO(AO)n)lPO(OH)3-1$ wherein wherein R,A,I and n have the same meaning as above, partial esters of polyhydric alcohols with homopolymers an copolymers of monomers having a copolymerizable double bond and a hydroxyl group in the molecule,

Abstract (Equivalent): US 4530894 A

Magnetic toner comprises a homogeneous dispersion of magnetic powder in resin or wax binder. The powder particles are coated with a layer comprising the reaction prod. of (A) a silane coupling agent contg. an amino, isocyanate or epoxy reactive gp. with (B) a cpd. contg. a functional gp. reactive with the reactive gp. of (A).

Combinations of (A) and (B) are specified e.g. when (A) contains an amino gp. (B) may be a 8-22C fatty acid, homo- or copolymer of alpha,beta-unsatd. carboxylic acid, copolymer contg. alpha,beta-unsatd. acids, 4-32C acid anhydride etc. When (A) contains an epoxy gp. mono-, di- or polyisocyanate and ketene dimer. When (A) contains isocyanate gp. (B) is higher alcohol, alkyl phosphate, prim. sec. or tert. amine, polyalkylene polyamine and higher fatty acid. (B) is e.g. an 8-22C higher alcohol or 8-32C fatty acid.

ADVANTAGE - The magnetic powder has improved dispersibility in the binder and bonding st-ength between the binder and powder are improved.

(9pp)

Title Terms: TONER; CONTAIN; COATING; MAGNETIC; PARTICLE; COATING; LAYER; REACT; PRODUCT; SILANE; COUPLE; AGENT; ORGANIC; COMPOUND; SUIT; FUNCTION; GROUP

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05D; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0016 0034 0038 0202 0205 0218 0222 0231 0239 0243 0306

0495 0502 3013 0537 3062 1288 1291 1369 1415 1416 2000 2001 2177 2178

2180 2198 2199 2202 2207 2307 2511 3251 2572 3252 2729 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 039 04- 040 041 046 047 05- 055 056 074 076 077 081 082 104
105 106 143 144 151 155 157 220 229 231 239 24& 24- 240 250 27& 273
303 311 359 360 445 475 477 52& 53& 532 533 535 536 54& 597 600 658
659 688 724 725

Derwent Registry Numbers: 0122-S; 0479-S; 0708-S; 0843-S

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-200256

⑪ Int. Cl.³

G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

7265-2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月13日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 磁性トナー

⑮ 発明者 鉄谷孝史

⑯ 特 願 昭58-75324

⑰ 出 願 昭58(1983)4月28日

⑱ 発明者 今村哲也

宇都宮市石井町2990-6 築房苑
14

⑲ 発明者 竹内節

宇都宮市平出町4334-85

宇都宮市元今泉6-5-1 サン
コーポ406室

⑲ 発明者 安田晋一郎

和歌山市弘西674-16

⑳ 出 願 人 花王石鹼株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁
目14番10号

㉑ 代理人 弁理士 古谷 鈺

明 細 書

1. 発明の名称

磁性トナー

2. 特許請求の範囲

イソシアナート基を有するシランカップリング剤と、該イソシアナート基と反応し得る官能基を有する下記(1)~(4)からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物との反応生成物で被覆された所を有する磁性粉を含むことを特徴とする磁性トナー。

(1) 分子量100以上のヒドロキシル基含有化合物

(2) 分子量100以上のアミン化合物

(3) 分子量100以上のカルボキシル基含有化合物

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法、静電印刷法等において、電気的潜像又は磁気的潜像を現像するのに用いられる磁性トナーに関する。

従来、電子写真法あるいは静電印刷法として

は、例えば西沢電子学会誌(1976年発行、5巻4号、175頁)等に記載されているように多数の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利用した感光体上に種々の呼称により電気的潜像を形成し、次いで顕像剤をトナーを用いて顕像し、又必要に応じて紙等の転写材にトナーから成る粉体を転写した後、加熱、圧力、成いは、溶剤蒸気等により定着し、コピーを得るものである。

顕像剤としては、合成樹脂、ワックスあるいは天然樹脂中に染料、顔料を分散させたトナーと還元剤あるいはフェライト微粒物キャリアとからなる2成分トナー顕像剤と、合成樹脂、ワックスあるいは天然樹脂中にマグネタイトなどの磁性粉を分散させた磁性トナーからなる1成分トナー顕像剤がある。

一成分系顕像方法は顕像剤にキャリアを用いないので、キャリアとトナーの混合比率の調整が不要であり、また、キャリアとトナーを充分均一に混合するための複雑操作を特に必要とし

れぞれに代表的な化合物群と具体的化合物名を例示する。

(i) 分子量 100 以上のヒドロキシ基含有化合物

<化合物群>

・炭数 8 ～ 52 の高級アルコール

・一般式 $(RO)_2PO(OH)_{3-\delta}$

(式中、R はアルキル基又はアルケニル基を被わし、 δ は 1, 1.5 又は 2 を被わす。) で被わされるリン酸エステル。

・一般式 $(RO(AU)_n)_2PO(OH)_{3-\delta}$

(式中、R はアルキル基又はアルケニル基を被わし、A は炭数 2 ～ 4 のアルキレン基を被わし、 δ は 1, 1.5 又は 2 を被わし、 n は 1 ～ 50 の整数を被わす。) で被わされるリン酸エステル。

・一般式 $(RCOO(AU)_n)_2PO(OH)_{3-\delta}$

(式中、R, A, δ , n は前記と同じ意味を被わす。) で被わされるリン酸エステル。

$(C_{11}H_{23}COO(CH_2CH_2O)_2)_2PO(OH)_2$

ポリヒドロキシメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートとメチルアクリレートのコポリマー等。

(ii) 分子量 100 以上のアミン化合物

<化合物群>

・一般式 $R-NH_2$, $\begin{matrix} R \\ | \\ R' \end{matrix} > NH$, $\begin{matrix} R \\ | \\ R'' \end{matrix} > N$

(R, R', R'' はアルキル基を被わす) で被わされる一級アミン、二級アミン又は三級アミン

・ポリアルキレンポリアミン

<具体的化合物名>

ステアリルアミン、ジヘキサデシルアミン、トリデシルアミン、ジエチレントリアミン等。

(iii) 分子量 100 以上のカルボキシ基含有化合物

<化合物群>

・炭数 8 ～ 52 の高級脂肪酸

・ジ価アルコールの脂肪族部分エステル。

・一分子中に共重合性 2 重結合とヒドロキシ基を有するモノマー成分からなるホモポリマー又はコポリマー。

・一分子中に共重合性 2 重結合とヒドロキシ基を有するモノマー成分を含むコポリマー。

<具体的化合物名>

ラウリルアルコール、イリスチルアルコール、パルミトイルアルコール、ステアリルアルコール、モノドデシルホスフエート、

ジドデシルホスフエート、セスクドデシルホスフエート、セスクプロピルホスフエート、セスクドデシルポリオキシエチレン(3 モル付加)ホスフエート、モノオクタデシルポリオキシエチレン(5 モル付加)ホスフエート、セスクドデシルポリオキシプロピレン(9 モル付加)ホスフエート、

$[C_{11}H_{23}COO(CH_2CH_2O)_{10}]_{1.5}PO(OH)_{1.5}$

$[C_{17}H_{35}COO(CH_2CH_2O)_{15}]_2PO(OH)_2$

・カルボキシ基を有するビニルモノマー成分からなるホモポリマー

・カルボキシ基を有するビニルモノマー成分を含むコポリマー

・ジオール 1 モルとジカルボン酸 2 モルから得られる分子架橋がカルボキシ基である化合物

<具体的化合物名>

カブロン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ポリメタクリル酸、メタクリル酸とラウリルメタクリレートとの共重合体、エチレンジリコール 1 モルとアジピン酸 2 モルとのエステル化反応により得られる分子架橋がカルボキシ基であるエステル等。

本発明において、イソシアナート基を有するシランカップリング剤と、前記(i)～(iii)から選ばれた化合物との反応生成物によって被覆された磁性粉を和する方法は特に限定されず、例えば以下に示す方法が例示される。

i) 不活性有機溶媒中で磁性粉(ii)に先ずイソシ

を加熱処理し、その後前記(i)~(d)からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物(II)を加熱処理する方法。

ロ) 不活性有機溶媒中で上記(i)と(ii)と(iii)を混合し加熱処理する方法。

ハ) 不活性有機溶媒中で先ず上記(ii)と(iii)を反応させ、その後(i)を添加して加熱処理する方法。

本発明に係わるイソシアナート基を有するシランカップリング剤の使用量は、磁性 に対して0.1~5重量%程度であり、好ましくは0.5~1.5重量%である。また、前記(i)~(d)からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物の使用量は、イソシアナート基を有するシランカップリング剤の2~4倍量(重量基準)が適当である。

磁性粉の処理において用いることができる不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等

定されず、反応物を仕込んだときの粘度が適当になるように加減すればよい。

本発明の磁性トナーに用いることができる性粉としては、従来より磁性トナーに用いられてきた磁性材料はすべて使用可能であり、例えば、マグネタイト、フェライト、鉄、ニッケル、コバルト等の粉末を挙げることができる。

本発明においては、イソシアナート基を有するシランカップリング剤と、該イソシアナート基と反応し得る官能基を有する前記(i)~(d)からなる群より選ばれる化合物との反応生成物で磁性粉の表面を被覆することが重要であり、イソシアナート基と反応し得ない化合物を用いて磁性粉を被覆しても性能的に満足される磁性トナーを得ることはできない。

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部はすべて重量部を意味する。

実施例1

冷却管付4ツロフラスコに、マグネタイト(戸田工業のEPT-500)100部、トルエン500部、シランカップリング剤である($\text{O}_2\text{H}_2\text{O}$), $\text{SiC}_3\text{H}_7\text{NHCNHC}_6\text{H}_{11}\text{NCO}$ を1部、およびステアリルアルコール3部をとり、80℃で2時間攪拌し、その後多量のトルエンでマグネタイトを洗浄、次いで乾燥させた。

<磁性トナー製造①>

前記の方法で得た表面被覆されたマグネタイト55部とビスフェノール系ポリエステル樹脂(花王石鹼(株)製のニュートラツク382A)45部を混合し、該混合物を2軸押出し混練機に一度通して混練し、次いでホンカワミクロン(株)の粉砕機(登録商標名：パルペライザー)で粗粉砕し、さらに気流式ジェットミルで微粉砕した。該微粉砕物を250℃の熱風で球状化処理を行ない、サイクロンより分級し、平均粒径12~13 μm の磁性トナーを得た。

<磁性トナー製造②>

前記の表面被覆マグネタイト60部と融点108℃のポリエチレンワックス40部とを混合し、磁性トナー製造①に記載の方法により、平均粒径12~13 μm の磁性トナーを得た。

<磁性トナー製造③>

前記の表面被覆マグネタイト80部とメチルメタクリレート(MMA)/スチレン(St)共重合体(共重合モル比MMA/St=50/50、分子量为70万)を混合し、該混合物を2軸押出し混練機に一度通して混練し、次いで、ホンカワミクロン(株)の粉砕機(登録商標名：パルペライザー)で粗粉砕し、さらに気流式ジェットミルで微粉砕した。該微粉砕物を250℃の熱風で球状化処理を行い、サイクロンより分級し、平均粒径25 μm の磁性トナーを得た。

<磁性粉の分散性の評価>

前述の磁性トナー製造①および②で得られた磁性トナーを、それぞれ別々に一定量白紙上に収り、磁性粉の分散状態を顕微鏡で観察した。マグネタイトの偏在が全く確認できない状態を

3(分散性良好)とし、マグネタイトの個数がはつきりと確認され、その個数が多い状態を1(分散性不良)とし、1~3の散度で表わした。この結果は表-1に示す。

<磁性粉の遊離性の評価>

前記の磁性トナー製造④で得られた磁性トナーを、試験用磁気ブラシユニット中で8時間攪拌し、磁性トナーからのマグネタイトの遊離性を調べた。マグネタイトの遊離が全く認められない場合を5(良好)とし、マグネタイトの遊離度が遊離した場合を1(不良)とし、1~5の散度で表わした。この結果は表-1に示す。

実施例2

実施例1で用いたステアリルアルコールのかわりにステアリルアミン3部を用いる以外は、実施例1と同様にして、表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行

った。これらの結果は表-1に示す。

実施例3

実施例1で用いたステアリルアルコールのかわりにヘキサデシルアミン3部を用いる以外は実施例1と同様にして、表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

実施例4

実施例1で用いたステアリルアルコールのかわりに、セスキヘキサデシルホスフエート3部を用いる以外は、実施例1と同様にして、表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

実施例5

実施例1で用いたステアリルアルコールのかわりにモノデシルポリオキシエチレン(5モル付加)ホスフエート3部を用いる以外は、実施例1と同様にして、表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

実施例6

実施例1で用いたステアリルアルコールのかわりに、 $[C_{11}H_{23}COO(CH_2CH_2O)_{10}]_{1.5}PO(OH)_{1.5}$ で表わされるリン酸エステルを3部用いる以外は、実施例1と同様にして、表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

実施例7

冷却管付4ツロフラスコに、実施例1で用いたマグネタイト100部、トルエン500部、シランカップリング剤である $(C_2H_5)_3SiO_3H_2NHCOOH$



を1部およびステレン(Bt)/メチル

メタクリレート(MMA)/ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)共重合体(共重合モル比Bt/MMA/HEA=60/20/20、分子重25,000)3部をとり、80℃で2時間攪拌した。以下、実施例1と同様にして表面被覆されたマグネタイトを得て、この表面被覆マグネタイトを用いて、実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

実施例8

冷却管付4ツロフラスコに、実施例1で用いたマグネタイト100部、実施例1で用いたシラ

シランカップリング剤1部、トルエン300部およびメタクリル酸(MMA)/ラウリルメタクリレート(LMA)共重合体(共重合モル比MMA/LMA=20/80、分子量2400)3部をとり、90℃で3時間投付した。以下、実施例1と同様に、表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

比較例1

実施例1で用いたマグネタイトを何ら表面被覆することなくそのまま用いて、実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造した。次いで、これら磁性トナーにつき、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

比較例2

冷却管付4ツロフラスコに、実施例1で用いたマグネタイト100部、トルエン30部、および実施例1で用いたシランカップリング剤をとり、実施例1と同様に、シランカップリング剤のみで表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

比較例3

実施例1で用いたステアリンアルコールのかわりに、イソシアナート基と反応し得ない化合物であるポリメチルメタクリレート(分子量10万)を用いる以外は、実施例1と同様に、前記シランカップリング剤とポリメチルメタクリレートで表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて、実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイト

の分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

表 - 1

磁性トナー	樹脂中での分散性	ポリエチレンワックス中での分散性	遊離性
実施例1	3	3	4
2	3	3	5
3	3	3	5
4	3	3	5
5	3	3	5
6	3	3	5
7	3	3	5
8	3	3	5
比較例1	1	1	2
2	1	2	3
3	2	2	3

出願人代理人 吉 谷 昭